

- lower olefins from straight –run naphthas. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – Issue 1. – P. 95–98.
11. Erofeev V.I., Adyaeva L.V. Transformations of straight-run Naphthas on Indium-modified pentasils // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – N 7. – P. 1083 – 1088.
 12. Erofeev V.I., Khomyakhov I.S., Egorova L.A. Production of high-octane Gasoline from straight-run Gasoline on ZSM-5 modified Zeolites // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – V. 48. – N 1. – P. 71 – 76.
 13. Erofeev V.I. Effect of UV Activation on acid and catalytic properties of zeolite-containing Catalysts in conversion of gas-condensate straight-run Gasolines to high-octane Gasolines / V.I. Erofeev, A.S. Medvedev, L.M. Koval, I.S. Khomyakov, M.V. Erofeev, V.F. Tarasenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – N 10 – P. 1760 – 1766.
 14. Erofeev V.I. Conversion of Gas-Condensate Straight-Run Gasolines to High-Octane Gasolines over Zeolite Catalysts Modified with Metal Nanopowders / V.I. Erofeev., A.S. Medvedev, I.S. Khomyakov, E.V. Erofeeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86. – N 7 – P. 979 – 985.
 15. Korobitsyna L.L. Physicochemical and catalytic properties of iron-containing Zeolites / L.L. Korobitsyna, L.M. Velichkina, N.V. Antonova, A.V. Vosmerikov, V.I. Erofeev // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1997. – V. 71. – N 1. – P. 54 – 57.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА НА GA-СОДЕРЖАЩЕМ ЦЕОЛИТНОМ
КАТАЛИЗАТОРЕ, ПОДВЕРГНУТОМ ТЕРМОПАРОВОЙ ОБРАБОТКЕ**

А.А. Восмери́ков¹, Л.Н. Восмери́кова²

Научный руководитель старший научный сотрудник Л.Н. Восмери́кова²

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия*

²*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия*

В настоящее время весьма актуальна проблема получения нефтехимических продуктов из природных, попутных и отходящих газов нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий. Одним из решений этой задачи может стать их превращение в ароматические соединения состава C_6-C_{12} на цеолитных катализаторах типа пентасил. Активность и селективность каталитического действия пентасилов можно повысить путем их модифицирования металлами, характеризующимися повышенной дегидрирующей способностью. Изменить активность и селективность можно и путем проведения различных предварительных обработок цеолитных катализаторов, одной из которых является обработка водяным паром. Подвергая термопаровой обработке цеолитные катализаторы, можно влиять на их каталитическую активность в ряде реакций. Цель данной работы – исследование влияния термопаровой обработки на активность и селективность галлоалюмосиликата в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. В качестве объекта исследований использовался синтезированный нами галлоалюмосиликат (ГАС) структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 ($SiO_2/Al_2O_3+Ga_2O_3$). Содержание оксида галлия в полученном катализаторе составляло 1,85 % мас. Термопаровую обработку (ТПО) галлоалюмосиликата проводили водяным паром (объемная скорость подачи воды – 2 ч^{-1}) в течение 3 ч при различной температуре (360–480 °C).

Превращение пропана в ароматические углеводороды (АрУ) изучали на стендовой установке проточного типа со стационарным слоем катализатора объемом 3,0 см³ при атмосферном давлении, температуре реакции 550 °С и объемной скорости подачи сырья 500 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения пропана, выход газообразных и жидких продуктов, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции.

На рисунке 1 представлены данные по влиянию температуры ТПО катализатора на его активность и селективность в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды. Исходный галлоалюмосиликат характеризуется достаточно высокой активностью в процессе ароматизации пропана. При температуре реакции 550 °С выход ароматических углеводородов на нем составляет 50,7 % при конверсии пропана 91 %. Проведение ТПО образца при 360 °С не приводит к существенным изменениям селективности образования продуктов ароматизации, дегидрирования и крекинга, а также степени превращения пропана. На образце ГАС, подвергнутом ТПО при 400 °С, образуется меньше ароматических углеводородов и больше продуктов дегидрирования, при этом степень конверсии снижается незначительно. Термопаровая обработка цеолита при более высокой температуре приводит к существенному изменению его активности и селективности. Так, например, на образце ГАС после ТПО при 480 °С выход ароматических углеводородов составляет всего 33,5 %, что почти в 1,5 раза меньше, чем на исходном ГАС. Следует отметить сохранение достаточно высокой селективности образования ароматических углеводородов на всех исследуемых образцах (более 53 %), что свидетельствует о наличии в них достаточного количества протонных кислотных центров после ТПО для проведения реакции ароматизации пропана.

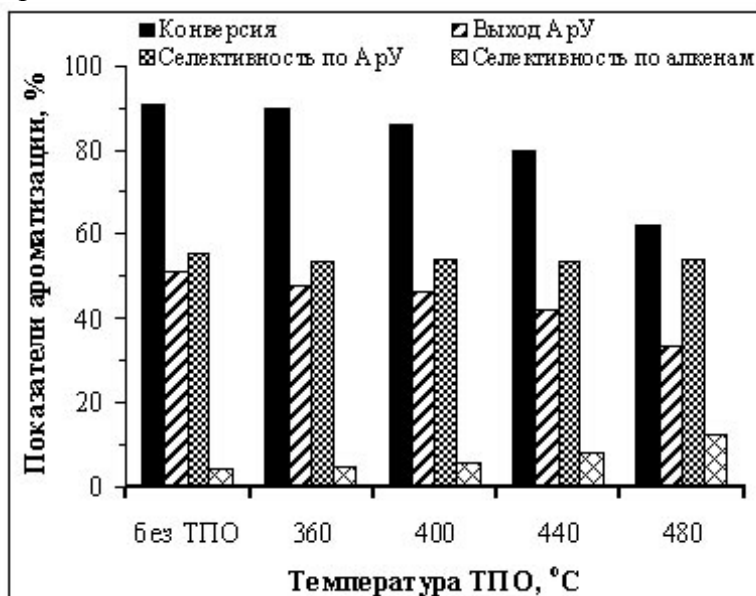


Рис. 1 Влияние температуры термопаровой обработки галлоалюмосиликата на основные показатели ароматизации пропана ($T_{\text{реакции}}=550\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Жидкими продуктами превращения пропана на галлоалюмосиликате являются ароматические углеводороды, основные из которых – это бензол, толуол и ксилол

СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

(БТК-фракция), в небольшом количестве также образуются алкилбензолы C_{9+} , нафталин и алкилнафталины. Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метан и этан, в незначительном количестве присутствуют олефины C_2-C_4 и бутаны, а также водород и непревращенный пропан. Максимальное количество ароматических углеводородов образуется на исходном ГАС. С ростом температуры проведения термopаровой обработки ГАС в составе образующихся на нем жидких продуктов прослеживается следующая закономерность: увеличивается содержание БТК-фракции и уменьшается доля нафталиновых углеводородов, а концентрация алкилбензолов изменяется незначительно по сравнению с другими ароматическими углеводородами. Проведение ТПО катализатора оказывает влияние и на состав образующихся на нем газообразных продуктов реакции. С ростом температуры ТПО ГАС наблюдается снижение концентрации продуктов крекинга (метана, этана) и увеличение содержания олефиновых углеводородов. Концентрация алканов C_3-C_4 увеличивается, в основном, за счет роста доли непревращенного пропана. Различия, проявившиеся в составе образующихся на исследуемых образцах катализатора газообразных и жидких продуктов реакции, обусловлены различной скоростью протекания на них отдельных стадий процесса.

Таким образом, проведение термopаровой обработки галлоалюмосиликата приводит к изменению его активности и селективности в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды, что связано с деалюминированием цеолитного каркаса. Для получения наиболее эффективного катализатора ароматизации низших алканов его термopаровую обработку следует проводить при 400-440 °С.

ПОЛУЧЕНИЕ АВИАЦИОННОГО ТОПЛИВА ПРЕВРАЩЕНИЕМ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ЦЕОЛИТЕ HZSM-5

В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, А.М. Илолов, И.А. Курашов

Научный руководитель главный научный сотрудник В.Ф. Третьяков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия

Энергетический кризис прошлого века возродил интерес к использованию альтернативного сырья для производства моторных топлив. Известно, что большие мировые запасы угля и попутного газа являются наиболее перспективными природными источниками. Однако с экологической точки зрения наиболее перспективной считается зеленая масса – рапс, топинамбур, водоросли, отходы сельскохозяйственных культур из которых получают этанол.

С экономической точки зрения полный революционный переход от бензинового двигателя на этанольный потребовал бы значительных капитальных вложений. В этой связи представляется интересным конвертировать биоэтанол в автомобильные и авиационные топлива [1].

В Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (ИНХС РАН) разработан двухстадийный процесс получения авиационного керосина, в котором на первой стадии происходит превращение этилового спирта в ароматические углеводороды на цеолитном катализаторе типа HZSM-5, причем, в зависимости от структурирующей добавки, меняется распределение продуктов конверсии.

Полученная фракция на второй технологической стадии гидрируется с превращением ароматических соединений в нафтеновые углеводороды, обладающие большей теплотворной способностью и октановым числом.